

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 544.723

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ на
2013 год

ПО ТЕМЕ:
СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
АТТЕСТАЦИЯ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ
(Заключительный)

Научный руководитель
зав. кафедрой аналитической
химии ИЕН, к.х.н., доцент

(подпись, дата)

Л.К. Неудачина

Исполнитель

(подпись, дата)

Ю.С. Петрова

Екатеринбург 2013

Реферат

1. ФИО автора (ов): Петрова Юлия Сергеевна / Petrova Yuliya Sergeevna
2. Аннотация: методом потенциометрического титрования исследованы комплексообразующие свойства методом потенциометрического титрования исследованы комплексообразующие свойства N-2-сульфоэтилхитозана со степенью модифицирования 0.7. Исследованы термические и структурные свойства сорбента, полученного путем сшивки этого полимера. Исследованы селективные свойства сшитого хитозана со степенью сульфоэтилирования 0.7 в статическом, кинетическом и динамическом режимах. Сконструированы угольно-пастовые электроды с различной степенью модифицирования сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.5. Показана перспективность их применения в качестве потенциометрических сенсоров для определения ионов серебра (I). / The complexing properties of N-2-sulfoethylchitosan with modification degree of 0.7 was investigated method of potentiometric titration. The sorbent was prepared by crosslinking of this polymer. Its thermal and structural properties was investigated. The selective properties of cross-linked chitosan with sulfoethylation degree of 0.7 was investigated in the static, kinetic and dynamic modes. The carbon-paste electrodes with different modification degrees by cross-linked N-2-sulfoethylchitosan with substitution degree of 0.5 were constructed. The prospects of their use as potentiometric sensors for the determination of silver ions (I) was established.
3. Ключевые слова: константы устойчивости, селективность, комплексообразующие сорбенты, ионы металлов, модифицированные угольно-пастовые электроды, потенциометрический метод / stability constants, selectivity, complexing sorbents, metal ions, modified carbon paste electrode, potentiometric method
4. Тема отчета: Селективные свойства N-2-сульфоэтилхитозана и электрохимическая аттестация угольно-пастовых электродов на его основе / The selective properties of N-2-sulfoethylchitosan and electrochemical attestation of the carbon-paste electrodes based on it.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	6
1.1 Исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств несшитого N-2-сульфозтилхитозана со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.7	6
1.2 Изучение термической устойчивости сшитого СЭХ с СЗ 0.7	9
1.3 Изучение структурных характеристик сшитого СЭХ с СЗ 0.7	10
1.4 Изучение степени набухания сорбента	10
1.5 Изучение влияния природы буферного раствора на селективность сорбции ионов металлов сшитым СЭХ с СЗ 0.7	11
1.6 Исследование кинетики сорбции ионов металлов сшитым сульфозтилированным хитозаном при совместном присутствии в растворе.....	14
1.7 Исследование сорбции ионов металлов СЭХ с СЗ 0.7 в динамическом режиме.....	15
1.8 Конструирование угольно-пастовых электродов, модифицированных СЭХ с СЗ 0.5	18
1.9 Исследование влияния кислотности среды на отклик сконструированных УПЭ	19
1.10 Исследование диапазона линейности электродной функции и предела обнаружения сконструированных электродов	20
1.11 Определение коэффициентов селективности сконструированных УПЭ.....	24
1.12 Оценка степени деградации угольной пасты.....	25
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	27

Обозначения и сокращения

СЭХ – N-2-сульфоэтилхитозан;

СЗ – степень замещения атомов водорода аминогруппы в составе хитозана;

α – степень нейтрализации (оттитрованности);

pH – водородный показатель;

C – молярная концентрация раствора, моль/дм³;

T – температура, К;

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия;

V – объем раствора, см³;

$pK_{уст}$ – константа устойчивости комплекса;

pK_a – показатель кислотности соединения;

$\lg\beta_1, \lg\beta_2$ – константы устойчивости комплексов состава 1:1 и 1:2 (металл:лиганд),
соответственно;

УПЭ – угольно-пастовый электрод;

ИСЭ – ионоселективный электрод;

ЭДС – электродвижущая сила, мВ;

E – равновесный электродный потенциал, мВ;

E^0 – стандартный электродный потенциал, мВ;

T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, 8.312 Дж/(моль·К);

F – постоянная Фарадея, 96486.7 Кл;

$K_{i,j}$ – коэффициент потенциометрической селективности;

S – крутизна электродной функции, мВ/pC;

pC – показатель концентрации;

w – массовая доля, %;

D – коэффициент распределения;

t – время, мин.

ВВЕДЕНИЕ

Серебро и медь – цветные металлы, широко применяемые в промышленности для изготовления различных токопроводящих частей электрических установок, кабелей, являющиеся компонентами различных сплавов и используемые в качестве катализаторов. Широкое распространение рассматриваемых элементов и их соединений стимулирует разработку аналитических методов количественного обнаружения этих металлов в различных промышленных объектах [1, 2].

Необходимо отметить, что даже незначительные примеси меди и серебра в продуктах различных производств в значительной степени могут влиять на свойства этих материалов. Рассматриваемые элементы могут накапливаться в различных объектах окружающей среды и оказывать отрицательное влияние на ее состояние. По этой причине присутствие меди и серебра в природных объектах регламентируется уровнем предельно допустимых концентраций [3]. Все вышеперечисленное делает актуальным разработку аналитических методов, позволяющих определять микроконцентрации рассматриваемых элементов на фоне макроколичеств компонентов матрицы. По этой причине в настоящее время достаточное развитие получило использование гибридных сорбционно-спектроскопических методов анализа, в том числе в эколого-аналитическом мониторинге.

Ранее нами показано [4], что перспективными материалами для селективного концентрирования ионов серебра (I) и меди (II) являются сорбенты на основе сульфозетилированного хитозана со степенями модифицирования 0.3 и 0.5. При этом увеличение степени сульфозетилирования сорбента приводит к увеличению селективности сорбции ионов серебра (I) по сравнению с ионами меди (II). Поэтому определенный интерес представляет исследование сорбционных свойств сорбентов на основе хитозана с большими степенями замещения.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию физико-химических и аналитических свойств нового комплексообразующего сорбента для разделения и концентрирования ионов металлов – сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфозетилхитозана со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.7 (СЭХ с СЗ 0.7), а также электрохимической аттестации угольно-пастовых электродов, модифицированных сульфозетилированным хитозаном со средней степенью замещения.

Работа выполняется в рамках диссертационного исследования на соискание ученой степени кандидата химических наук.

1. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств несшитого N-2-сульфоэтилхитозана со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.7

Объект исследования – хитозан со степенью сульфозилирования 0.7 синтезирован в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН под руководством к.х.н. Пестова А.В. Степень замещения атомов водорода аминогруппы определена по данным ^1H ЯМР на ЯМР спектрометре DRX-400, «Bruker BioSpin». Состав продукта определен методом элементного анализа. Образец несшитого N-2-сульфоэтилхитозана представляет собой бифункциональный водорастворимый полимер.

Для исследования комплексообразующих свойств модифицированного хитозана нами был выбран потенциометрический метод анализа, отличающийся универсальностью и простотой и описанный в работах [5-7]. Стоит отметить, что данный метод применительно к полимерным материалам для является термодинамическим. Однако константы устойчивости комплексов, образуемых полимерами с ионами металлов, позволяют дать качественную характеристику процесса комплексообразования с полилигандами и в сочетании с другими физическими и физико-химическими методами могут быть использованы для изучения влияния различных факторов на состав и стабильность полимерных комплексов и для прогнозирования применения комплексообразующих сорбентов для сорбции ионов металлов [8].

Исследование кислотно-основных свойств N-2-сульфоэтилхитозана со степенью модифицирования 0.7 проводили методом потенциометрического титрования растворов полимера в инертной атмосфере азота при ионной силе μ 0.1 моль/дм³ KCl и $20 \pm 1^\circ\text{C}$, используя иономер И-160МИ, оснащенный стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Иономер калибровали по стандартным буферным растворам. В качестве титранта использовали 0.1 моль/дм³ раствор хлороводородной кислоты. Расчет значений показателей констант кислотной диссоциации функциональных групп полимера проводили с использованием модифицированного уравнения Гендерсона-Гассельбаха [8-9].

Для оценки констант устойчивости исследуемого полимера с ионами металлов к раствору объемом 50.0 дм³, содержащему 0.0200 г N-2-сульфоэтилхитозана прибавляли количество раствора хлороводородной кислоты, эквивалентное общему количеству аминогрупп полимера. Ионную силу поддерживали равной 0.1 моль/дм³ KCl (KNO_3). Исходя из предположения о возможности образования комплексов ионов металлов с функциональными группами полимеров состава 2:1 (ФАГ:ион металла), к полученному таким образом раствору добавляли 0.1 моль/дм³ раствор соли металла в количестве, в 2 раза меньшем, чем общее количество аминогрупп полимера. В качестве титранта использовали свободный от карбонатов раствор гидроксида калия. Для каждой серии растворов снимали не менее трех кривых

титрования. Для расчета констант устойчивости комплексов функционально-аналитических групп N-2-сульфоэтилхитозана с ионами металлов состава 1:1 и 1:2 (β_1 и β_2 соответственно) использовали метод Кальвина-Мельхиора [10].

Общий вид кривых потенциометрического титрования растворов исследуемого полимера приведен на рисунке 1. Для этого образца СЭХ, функциональные группы которого полностью протонированы, на кривой титрования раствором гидроксида калия наблюдается только один скачок, соответствующий оттитровыванию протонированных аминогрупп в составе полимера. Поскольку изначально исследуемый полимер получен в виде натриевой соли, сильноокислотная сульфогруппа находится в растворе в полностью депротонированной форме и не может быть оттитрована в данных условиях.

По уравнению Гендерсона-Гассельбаха рассчитаны значения констант диссоциации аминогрупп в составе полимера. Значения, определенные в настоящей работе, а также полученные нами ранее для хитозанов с СЗ 0.3 и 0.5 приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Константы кислотной диссоциации ФАГ N-2-сульфоэтилхитозанов ($\mu = 0.1$ моль/дм³, KCl, $t=20\pm 1^\circ\text{C}$)

Константа диссоциации	СЭХ с СЗ 0.3	СЭХ с СЗ 0.5	СЭХ с СЗ 0.7
pK	6.06	5.84	5.0

Необходимо отметить, что исследуемый полимер – N-2-сульфоэтилхитозан является бифункциональным: наряду с первичными аминогруппами он содержит вторичные аминогруппы, связанные с сульфэтильными фрагментами. Эти группы обладают различной основностью. К примеру, если сравнить значение показателя кислотной диссоциации этиламина (10.81 [11]) с аналогичной величиной для 2-аминоэтансульфоновой кислоты (8.93 [12]), можно заметить, что наличие сильноокислотной, обладающей отрицательным индуктивным эффектом сульфогруппы ослабляет основность аминогруппы почти на два порядка. Однако, разница между константами основности аминогрупп в рассматриваемых соединениях не настолько велика, чтобы можно было оттитровать эти две группы отдельно в составе исследуемых полимеров.

Если сравнить значения констант диссоциации аминогрупп в составе исследуемых полимеров (таблица 1) с аналогичными значениями для этиламина и 2-аминоэтансульфоновой кислоты, приведенными выше, можно отметить, что в составе полимерной матрицы они обладают меньшей основностью по сравнению с мономерными аналогами. Однако, в литературных данных [13] отмечается, что в зависимости от степени дезацетилирования хитозана значения pK_a аминогруппы в его составе варьируется от 6.3 до 7.2. Учитывая факт

наличия в составе исследуемого полимера сульфогруппы, в некоторой степени уменьшающей основность аминогруппы, можно заключить, что полученные нами данные сопоставимы с литературными данными для хитозана.

При исследовании комплексообразующих свойств полимера установлено, что кривые титрования растворов полимера, содержащих ионы бария(II), кальция (II), стронция (II), марганца (II), никеля (II), цинка (II) и магния (II) практически совпали с кривой титрования функциональных групп полимера раствором гидроксида калия. На основе этих данных можно сделать вывод, что между исследуемым полимером и перечисленными ионами металлов комплексные соединения не образуются.

Кривая титрования раствора полимера, содержащего ионы кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II) находится на близком расстоянии от кривой титрования раствора полимера раствором гидроксида калия. Это говорит о том, что образующиеся комплексы малоустойчивы и рассчитать для них константу устойчивости данным методом невозможно.

На рисунке 1 приведены кривые потенциометрического титрования раствора СЭХ с СЗ 0.7, а также его комплексов с ионами серебра (I) и меди (II). Значения констант устойчивости комплексов исследуемого в настоящей работе полимера с ионами металлов, а также изученных нами ранее комплексов СЭХ с СЗ 0.3 и СЭХ с СЗ 0.5 представлены в таблице 2.

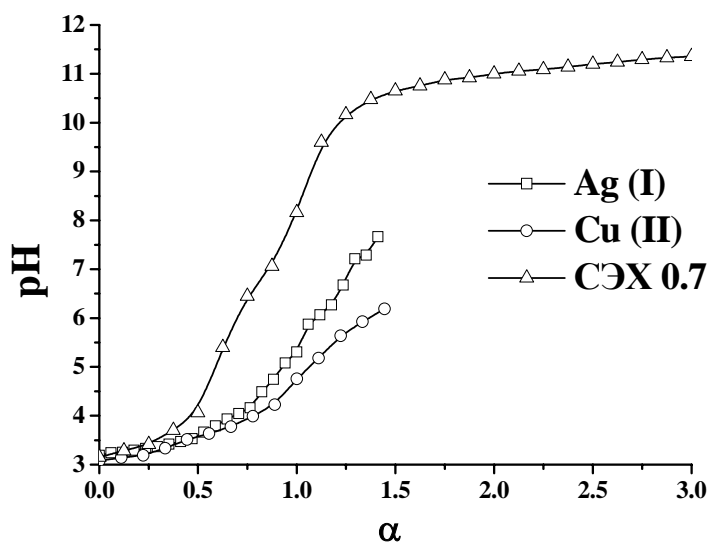


Рисунок 1 – Кривые рН-метрического титрования раствора СЭХ 0.7 в отсутствии и присутствии ионов металлов ($\mu = 0.1$ моль/дм³, KCl (KNO₃), $t=20\pm 1^\circ\text{C}$)

Таблица 2 – Константы устойчивости комплексов ионов металлов с N-2-сульфоэтилхитозанами
($\mu = 0.1$ моль/дм³, KCl (KNO₃), $t=20\pm 1^\circ\text{C}$)

Ион металла	СЭХ с СЗ 0.3		СЭХ с СЗ 0.5		СЭХ с СЗ 0.7	
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Ag(I)	3.9	7.2	3.7	5.9	3.65	6.77
Cu(II)	3.8	7.2	3.5	5.8	4.07	7.48
Zn(II)	2.9	–	2.3	–	–	–
Ni(II)	2.5	–	3.4	–	–	–
Co(II)	2.2	–	3.0	–	неуст.	–
Mn(II)	1.9	–	–	–	–	–
Cd(II)	2.6	–	1.9	–	неуст.	–
Pb(II)	2.9	–	2.1	–	неуст.	–

Из данных таблицы 2 видно, что производные хитозана с меньшими степенями замещения образуют комплексные соединения не только с ионами меди (II) и серебра (I). Комплексы СЭХ с СЗ 0.7 с ионами кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II) являются малоустойчивыми, а с ионами цинка (II), никеля (II) и марганца (II) не образуются вообще. Таким образом, увеличение степени сульфэтилирования полимера приводит к увеличению селективности комплексообразования хитозана с ионами меди (II) и серебра (I).

Таким образом, исследуемый модифицированный хитозан является перспективными прекурсором для синтеза сорбентов, селективных по отношению к меди (II) и серебру (I).

1.2 Изучение термической устойчивости сшитого СЭХ с СЗ 0.7

Сорбент на основе СЭХ с СЗ 0.7 получен в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН под руководством к.х.н. Пестова А.В. путем сшивки N-2-сульфоэтилхитозана глутаровым альдегидом в солянокислой среде с последующей промывкой дистиллированной водой до pH промывных вод.

Термический анализ сшитого N-2-сульфоэтилхитозана с СЗ 0.7 проведен на дериватографе NETZSCH STA 409 PC Luxx с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos в температурном интервале 40–230°C на кафедре неорганической химии УрФУ Алябышевой И. В. Термоаналитические кривые для исследуемого сорбента приведены на рисунке 2.

Первый участок на кривой ТГ (см. рисунок 2) в области 80–150 °C, соответствующий потере массы в 4.5% от исходной, связан с испарением физически адсорбированной на поверхности СЭХ с СЗ 0.7 воды. При этом на кривой ДСК наблюдается эндотермический эффект. Последний участок кривой ТГ при $T > 200^\circ\text{C}$ соответствует окислению органической составляющей вещества до CO₂.

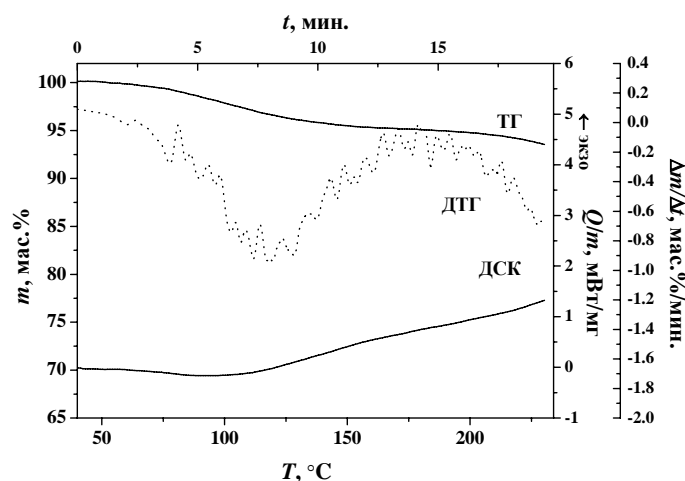


Рисунок 2 – Термоаналитические кривые для сшитого СЭХ с СЗ 0.7

Выводы о процессах, происходящих с исследуемым сорбентом при нагревании, сделаны на основе анализа масс-спектрограмм детектора дериватографа. Общая потеря массы исследуемого сорбента при 230 °С составляет 6.46%.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение о том, что исследуемый сорбент является термически устойчивым вплоть до температуры 200 °С.

1.3 Изучение структурных характеристик сшитого СЭХ с СЗ 0.7

Определение параметров пористой структуры и величины удельной площади поверхности исследуемого сорбента осуществлено методом низкотемпературной сорбции азота при –195 °С с помощью анализатора Micromeritics Tristar II 3020 на кафедре высокомолекулярной химии ИЕН УрФУ под руководством к.х.н., доцента Адамовой Л.В. Предварительно проводили дегазацию проб в токе гелия 105–115 °С в течение 40–60 мин.

Рассчитанная по методу БЭТ [14] удельная площадь поверхности сшитого N-2-сульфоэтилхитозана с СЗ 0.7 составила 0.25 м²/г. Установлено, что исследуемый сорбент представляет собой непористый материал.

1.4 Изучение степени набухания сорбента

Набухание органических сорбентов (поглощение растворителя) является одним из наиболее важных свойств этих материалов, оно зависит главным образом от типа и свойств каркаса матрицы, природы и концентрации ионогенных групп, заряда и размера противоиона, типа связи между этим ионом и функциональными группами ионообменника, концентрации электролита в растворе и полярности растворителя [15].

Исследование набухания проводили следующим образом. В предварительно взвешенный бюкс помещали точную навеску сорбента массой около 0.3000 г. Затем бюкс с сорбентом и стакан с дистиллированной водой ставили в эксикатор и закрывали крышкой.

Температуру системы поддерживали в интервале $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Через определенные промежутки времени взвешивали бюкс с сорбентом. Эксперимент проводили до установления постоянной массы бюкса с сорбентом. По результатам эксперимента строили зависимость степени набухания от времени (см. рисунок 3). Значения максимальных степеней набухания сорбентов, исследованных нами ранее (СЭХ с СЗ 0.3 и СЭХ с СЗ 0.5) и изучаемого в настоящей работе (СЭХ с СЗ 0.7) приведены в таблице 3.

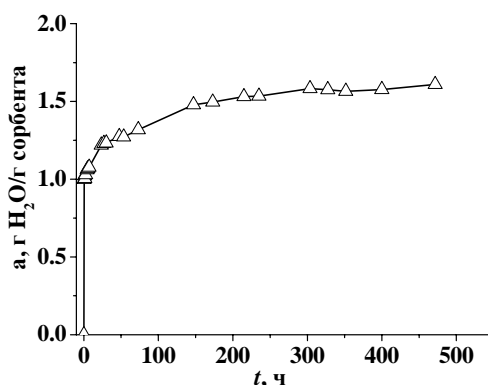


Рисунок 3 – Зависимость степени набухания СЭХ с СЗ 0.7 от времени

Таблица 3 – Степень набухания сульфоэтилированных хитозанов

Сорбент (степень функционализации)	Степень набухания, г H_2O /г сорбента
0.3	0.34
0.5	0.54
0.7	1.6

Исходя из полученных данных, можно заключить, что сшитые сульфоэтилированные хитозаны набухают в различной степени. Данное обстоятельство, вероятно, обусловлено тем, что исследуемые сорбенты имеют разную степень сшивки. Максимальной степенью набухания обладает СЭХ с СЗ 0.7. Это позволяет предположить, что по сравнению с более низкозамещенными образцами СЭХ с СЗ 0.7 будет обладать лучшими кинетическими характеристиками.

1.5 Изучение влияния природы буферного раствора на селективность сорбции ионов металлов сшитым СЭХ с СЗ 0.7

Селективность извлечения того или иного сорта ионов в многокомпонентном растворе является одной из важнейших характеристик поглотителя, позволяющей применять сорбент на практике с целью разделения и концентрирования. Селективность сорбции ионов металлов комплексообразующими сорбентами определяется величиной констант устойчивости комплексов, образуемых ионами металлов с их функциональными группами [16].

Для поддержания кислотности раствора на заданном уровне и предотвращения осаждения исследуемых ионов в виде гидроксидов и основных солей сорбция проводилась из буферных растворов. Исследование селективности сшитого N-2-сульфоэтилхитозана с СЗ 0.7 по отношению к ионам металлов проводили методом ограниченного объема в различных буферных средах (аммиачном, ацетатном и аммиачно-ацетатном буферных растворах). Результаты по исследованию сорбционных свойств сорбента в аммиачно-ацетатном и аммиачном буферных растворах приведены на рисунках 4-5. Из ацетатного буферного раствора ионы металлов практически не извлекаются, поэтому соответствующие зависимости в настоящей работе опущены.

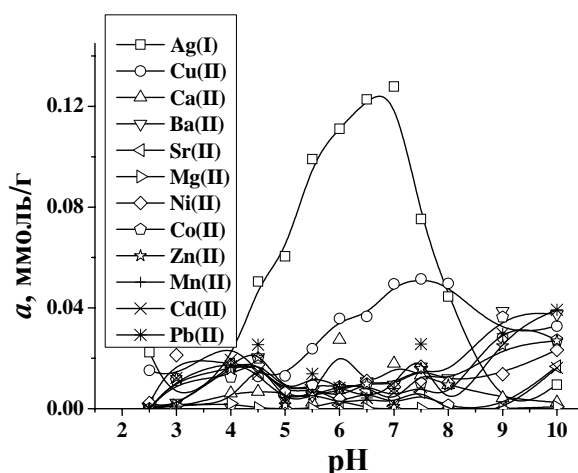


Рисунок 4 – Извлечение ионов металлов сшитым СЭХ с СЗ 0.7 в зависимости от pH. Аммиачно-ацетатный буферный раствор. Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

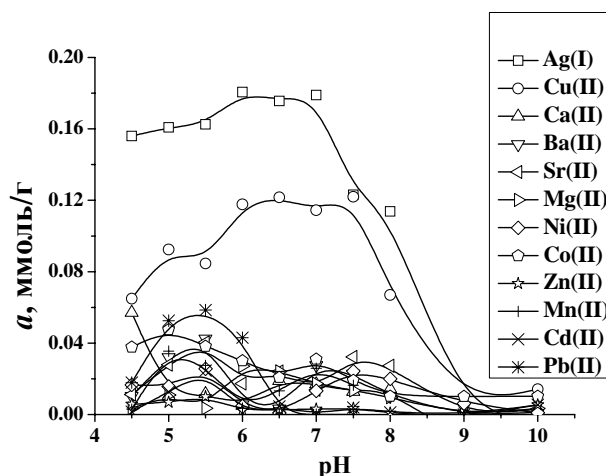


Рисунок 5 – Извлечение ионов металлов сшитым СЭХ с СЗ 0.7 в зависимости от pH. Аммиачный буферный раствор. Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Из результатов по исследованию селективности сшитого СЭХ с СЗ 0.7 видно, что изучаемый сорбент селективно извлекает ионы меди (II) и серебра (I). При этом наиболее

селективного извлечения ионов серебра (I) по сравнению с медью (II) позволяет добиться использования аммиачно-ацетатного буферного раствора (см. рисунок 4). Однако из аммиачного буферного раствора рассматриваемые ионы металлов извлекаются в более широком диапазоне pH (см. рисунок 5).

По полученным данным рассчитывали коэффициенты распределения (D) ионов металлов (M_1 и M_2) между раствором и сорбентом. Значение D определяли по формуле:

$$D = \frac{C_n - C_k}{C_k}, \quad (1)$$

где C_n и C_k – концентрации иона металла в водном растворе до и после сорбции соответственно. Для количественной оценки способности сшитого СЭХ к разделению ионов металлов были определены коэффициенты селективности $K_{M1/M2}$, равные отношению коэффициентов распределения ионов металлов (M_1 и M_2) между раствором и сорбентом. Коэффициенты селективности для сорбентов, исследованных нами ранее (СЭХ с СЗ 0.3 и 0.5) и исследуемого в настоящей работе (СЭХ с СЗ 0.7) приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Влияние степени сульфозилирования хитозана на его селективные свойства в аммиачно-ацетатном буферном растворе

СЗ	$K_{Ag/Cu}$		
	pH 6.0	pH 6.5	pH 7.0
0.3	1.8	1.3	3.0
0.5	5.4	4.5	2.6
0.7	7.1	10.9	6.0

Из данных, приведенных в таблице 4 видно, что с увеличением степени сульфозилирования хитозана значительно увеличивается селективность сорбции ионов серебра (I) по сравнению с ионами меди (II), что подтверждается соответствующими значениями коэффициентов селективности $K_{Ag/Cu}$. Наблюдаемая закономерность может быть объяснена различными причинами. Во-первых, появление в составе хитозана сульфозильных групп приводит к уменьшению основности атомов азота аминогруппы. Серебро (I) по классификации Пирсона [17] является так называемой «мягкой кислотой», следовательно, устойчивость образуемых им в фазе сорбента комплексов возрастает с уменьшением электроотрицательности донорного атома азота. Во-вторых, при появлении в составе хитозана сульфозильных групп появляется возможность образования шестичленного хелатного цикла с участием донорных атомов азота и кислорода, а также иона металла. Устойчивость таких хелатных комплексов для серебра (I) и меди (II) может значительно отличаться. В-третьих, на селективность сорбции может оказывать влияние появление в составе СЭХ с СЗ 0.7 дисульфозилированных глюкозаминных звеньев.

Необходимо отметить, что результаты изучения селективности исследуемого сорбента согласуются со значениями констант устойчивости комплексов ионов металлов с несшитым N-2-сульфоэтилхитозаном с СЗ 0.7: наибольшей устойчивостью обладают комплексы модифицированного полимера с медью (II) и серебром (I) (см. п. 1.1), что обуславливает высокую селективность сорбентов на их основе по отношению к указанным ионам металлов.

1.6 Исследование кинетики сорбции ионов металлов сшитым сульфэтилированным хитозаном при совместном присутствии в растворе

Скорость достижения равновесия при сорбции ионов металлов из раствора является очень важной характеристикой комплексообразующих сорбентов. Если сорбция протекает медленно, то увеличивается время, необходимое для концентрирования, ухудшается селективность сорбента и эффективность разделения элементов.

Кинетические свойства сорбентов зависят от свойств полимерной матрицы: строения и структуры полимера, природы и состояния ионогенных групп сорбента, расположения и количества химически активных групп и других факторов. Улучшение кинетических свойств хелатообразующих сорбентов может быть достигнуто увеличением набухаемости сорбента и уменьшением степени сшитости полимера [16].

Исследование кинетики сорбции ионов тяжелых металлов СЭХ с СЗ 0.7 проводили в статических условиях методом ограниченного объема при совместном присутствии ионов тяжелых металлов в растворе. Для исследований кинетики сорбции выбраны аммиачный буферный раствор с рН 6.5, отвечающие максимальной селективности извлечения ионов серебра (I). Кинетические кривые сорбции ионов металлов исследуемым сорбентом представлены на рисунке 6.

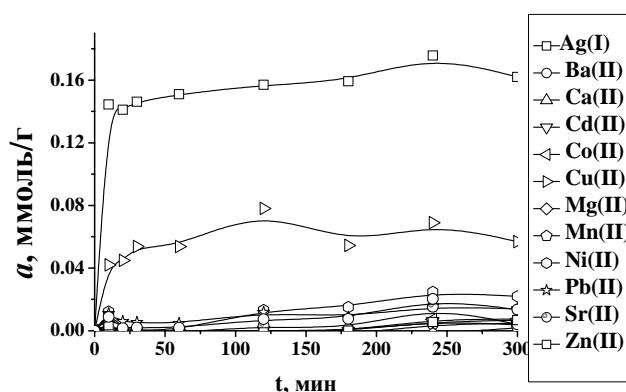


Рисунок 6 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов сшитым СЭХ с СЗ 0.7 (одновременное присутствие ионов в растворе). Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор рН=6.5.

Анализируя результаты исследования кинетики сорбции ионов металлов сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном со степенью замещения 0.7, можно заключить, что равновесие в системе "ион металла – сорбент" достигается для ионов меди (II) в течение 1 часа, для ионов серебра (I) в течение 180 минут. Однако уже в первые моменты контакта фаз исследуемым сорбентом извлекаются значительные количества ионов серебра (I) и меди (II), что определяет перспективность его использования для решения практических задач.

1.7 Исследование сорбции ионов металлов СЭХ с СЗ 0.7 в динамическом режиме

На практике сорбционные процессы реализуются преимущественно динамическим способом – направленным пропусканием исходного раствора или газа через неподвижный или противоточно движущийся слой сорбента. Такой способ обеспечивает глубокое удаление вредного (или извлечение полезного) компонента вследствие последовательного контакта со свежими, неотработанными слоями сорбента. Естественно поэтому, что изучение динамических сорбционных процессов давно и постоянно привлекает внимание исследователей [18].

При исследовании динамики сорбции ионов металлов СЭХ с СЗ 0.7 через патрон, содержащий 0.1000 г СЭХ с СЗ 0.7 пропускали раствор с концентрацией иона меди (II) или серебра (I) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ с разной скоростью (1 см³/мин, 2 см³/мин, 5 см³/мин). Выходные воды собирали в колбы объемом 25.0 см³ порциями по 10.0 см³, установление концентрации растворов проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии. После использования колонки промывали 50.0 см³ азотной кислоты, пройденную через колонку кислоту собирали в колбы объемом 25.0 для установления остаточной концентрации металла методом ААС. По полученным данным строили выходные динамические кривые в координатах $C/C_0 = f(V, \text{см}^3)$.

Аналогично исследовали динамику сорбции ионов металлов при совместном присутствии в растворе. Эксперимент выполнялся аналогично, за исключением того, что в пропускаемом через патрон растворе присутствовали все исследуемые ионы металлов.

При изучении динамики сорбции ионов серебра (I) и меди (II) СЭХ 0.7 были получены динамические выходные кривые для разных скоростей пропускания. Динамические выходные кривые сорбции ионов меди (II) и серебра (I) СЭХ 0.7 приведены на рисунках 7 и 8. Анализируя полученные зависимости, можно заключить, что динамические кривые сорбции ионов меди (II) имеют участок насыщения, что позволило рассчитать значение полной динамической емкости сорбента по ионам меди (II). Это значение составило 0.0272 ммоль/г. На динамических выходных кривых сорбции ионов серебра (I) участок насыщения при проведении эксперимента в данных условиях отсутствует. Полученные зависимости позволяют заключить, что полная динамическая емкость сорбента по ионам серебра (I) принимает значения более 0.1020 ммоль/г.

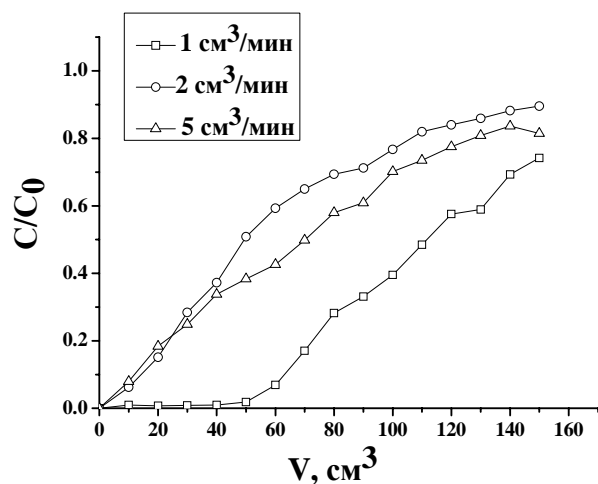


Рисунок 7 — Динамические выходные кривые сорбции ионов серебра (I) на сшитом СЭХ с СЗ 0.7. Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH=6.5.

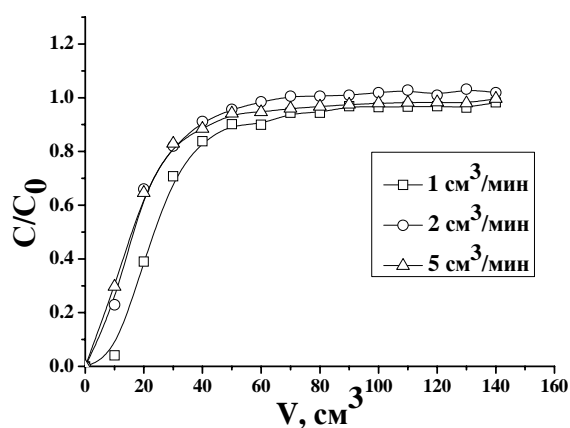


Рисунок 8 — Динамические выходные кривые сорбции ионов меди (II) на сшитом СЭХ с СЗ 0.7. Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.5.

Анализируя полученные зависимости (см. рисунки 7-8) можно заключить, что наиболее полного извлечения ионов меди (II) и серебра (I) можно добиться при пропускании раствора со скоростью 1 см³/мин. Для полного насыщения колонки ионами меди (II) при данной скорости достаточно пропустить через нее 100.0 см³ раствора металла (концентрация металла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), для ионов серебра (I) при пропускании через патрон 150 см³ раствора участок насыщения не обнаруживается. После изучения динамики колонка с сорбентом была промыта раствором азотной кислоты объемом 30.0 см³ с концентрацией 0.1 моль/дм³, по данным десорбции были оценены регенеративные свойства сорбента, представленные в таблице 5.

Таблица 5 — Регенеративные свойства сшитого СЭХ с СЗ 0.7

Металл	Сорбировано на с СЭХ с СЗ 0.7, ммоль/г	Десорбировано с СЭХ с СЗ 0.7, ммоль/г
Ag(I)	0.1022	0.1019
Cu(II)	0.0272	0.0268

Из данных по десорбции можно сделать вывод о том, что при промывании сорбента раствором азотной кислоты с концентрацией 0.1 моль/дм³ достигается полная регенерация сорбента от ионов серебра и меди, следовательно, данный сорбент возможно использовать многократно в аналитических целях.

Анализируя значения динамической емкости ионов меди (II) и серебра (I) можно сделать вывод, что исследуемый сорбент имеет большее сродство по отношению к ионам серебра (I).

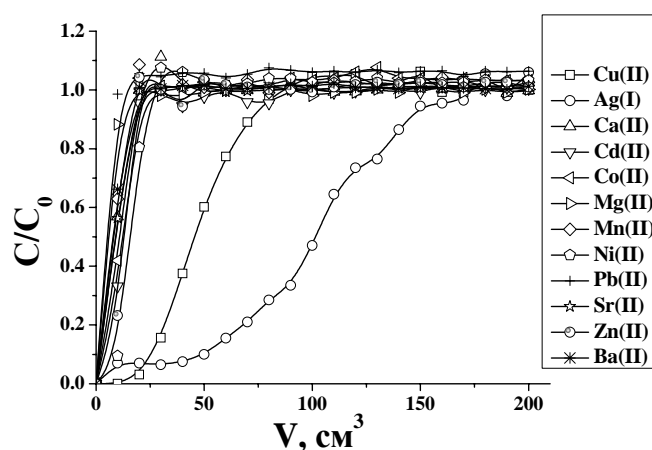


Рисунок 9 — Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов на сшитом СЭХ с СЗ 0.7. Исходная концентрация ионов металлов $\cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH=6.5.

На рисунке 9 изображены динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭХ с СЗ 0.7, полученные при совместном присутствии ионов в аммиачно-ацетатном буферном растворе. Из представленных зависимостей видно, что все исследуемые ионы металлов за исключением ионов меди (II) и серебра (I) так же, как и в условиях статической сорбции извлекаются СЭХ с СЗ 0.7 в незначительной степени. В наибольшей степени исследуемым сорбентом извлекаются ионы серебра (I).

Таким образом, показано, что как при индивидуальном так и при совместном присутствии ионов металлов в растворе исследуемый сорбент в наибольшей степени извлекает ионы серебра (I).

1.8 Конструирование угольно-пастовых электродов, модифицированных СЭХ с СЗ 0.5

Конструирование и исследование свойств новых ионоселективных электродов (ИСЭ) является одним из современных направлений аналитической химии. Избирательность таких сенсоров, экспрессность, а также пригодность для непрерывного автоматического контроля делает возможным использование ИСЭ для мониторинга окружающей среды. Одним из наименее изученных видов ИСЭ являются так называемые угольно-пастовые электроды (УПЭ), обладающие простотой конструкции, высокой электропроводностью, постоянно регенерируемой поверхностью с сохранением воспроизводимости между измерениями ЭДС [19]. В настоящее время активно ведутся исследования, посвященные созданию и исследованию свойств новых модифицированных УПЭ для определения органических и неорганических соединений и ионов потенциометрическим методом. Высокая селективность данного вида сенсоров по отношению к какому-либо иону или веществу достигается путем введения в угольную пасту модификатора – вещества, избирательно взаимодействующего с аналитом.

В настоящем исследовании в качестве модификатора использовался сшитый глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозан со степенью замещения атомов водорода 0.5, исследованный нами ранее и хорошо зарекомендовавший себя при извлечении ионов меди (II) и серебра (I).

Угольную пасту готовили, смешивая модификатор (сшитый глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозан со степенью модифицирования 0.5), графитовый порошок спектральной чистоты, а также связующее пасту низкомолекулярное органическое вещество (парафиновое масло) в соотношениях, приведенных в таблице 6.

Таблица 6 — Состав угольной пасты исследуемых электродов

Электрод	Пластификатор	Пластификатор масс., %	Модификатор масс., %	Углерод масс., %
1	Пар. М.	30.0	0.0	70.0
2			5.0	65.0
3			10.0	60.0
4			20.0	50.0
5			30.0	40.0

Затем полученную смесь помещали в пластмассовый инертный корпус, который представляет собой длинную узкую трубку ($d=6.0$ мм) с поршнем и медным токоотводом. Избыток парафинового масла из пасты удаляли путем продавливания через фильтровальную бумагу. После чего полученные электроды вымачивали в течение суток в растворе, содержащем

$1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ KNO₃ и $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Cu(NO₃)₂ (или AgNO₃). Перед каждой серией измерений обновляли поверхность электродов путем выдавливания и срезания небольшого количества пасты. Затем тщательно зашлифовывали торец сенсоров фильтровальной бумагой и отмывали дистиллированной водой до постоянного потенциала. Конструкция изготовленных УПЭ представлена на рисунке 10.

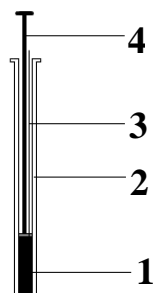


Рисунок 10 – Конструкция угольно-пастового электрода: 1 – графитовая паста, 2 – пластмассовая трубка, 3 – медный токоотвод, 4 – поршень

1.9 Исследование влияния кислотности среды на отклик сконструированных УПЭ

Для изучения влияния кислотности раствора на работу сконструированных ионоселективных электродов в химический стакан вместимостью 100 см³ помещали 50 см³ раствора, содержащего 10^{-3} моль/дм³ нитрата меди (II) (или нитрата серебра (I)) и 1 см³ ледяной уксусной кислоты. pH раствора увеличивали при помощи концентрированного аммиака до 10, записывая показания pH-метра и вольтметра после добавления каждой аликвоты. Затем строили зависимости в координатах $E=f(\text{pH})$. Измерения проводили в трех параллелях. На рисунках 10 и 11 в качестве примеров приведены зависимости, полученные для УПЭ со степенью модифицирования 10%. Зависимости отклика от pH для остальных электродов имеют аналогичный вид.

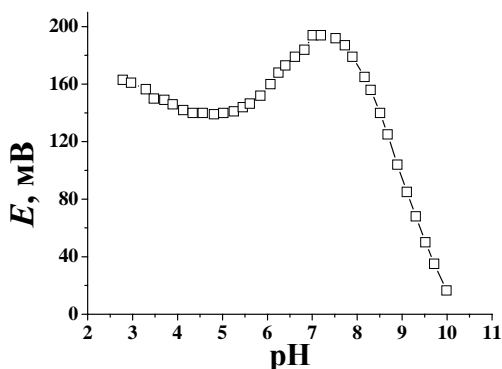


Рисунок 11 – Зависимости ЭДС ячейки с индикаторным УПЭ ($\omega_{\text{сорбента}}=10.0\%$) от pH (аммиачно-ацетатный буферный раствор. Концентрация ионов меди (II) 10^{-3} моль/дм³)

$T=293 \pm 2$ К.

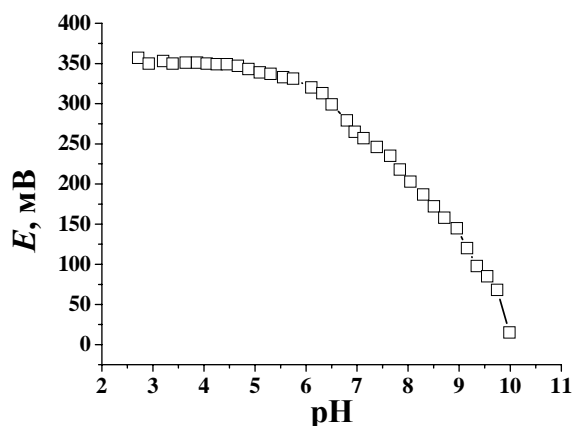


Рисунок 12 — Зависимости ЭДС ячейки с индикаторным УПЭ ($\omega_{\text{сорбента}}=10.0\%$) от рН (аммиачно-ацетатный буферный раствор). Концентрация ионов серебра (I) 10^{-3} моль/дм³
 $T=293\pm 2$ К.

Из данных, полученных для ионов меди (II) (см. рисунок 10) видно, что зависимость потенциала от рН имеет сложный характер и состоит из нескольких участков: участок уменьшения потенциала рН 2.5-5.0; участок увеличения потенциала рН 5.0-7.5 и участок резкого уменьшения потенциала при рН > 7.5. Зависимость потенциала от рН, полученная для ионов серебра (I), представлена на рисунке 12. Из графика видно, что с увеличением значения рН аммиачно-ацетатного буферного раствора потенциал уменьшается. При этом наиболее резкое падение потенциала наблюдается при рН > 6.5, как и в случае ионов меди (II). По-видимому, это обусловлено тем, что исследуемые ионы металлов образуют при этих значениях рН устойчивые аммиачные комплексы с максимальным координационным числом.

На кривых зависимости потенциала от рН, полученных для ионов меди (II) и серебра (I) сложно выделить интервал, в котором значение рН является постоянным. По этой причине дальнейшее исследование электрохимических свойств сконструированных электродов проводили при рН 6.0, создаваемом аммиачно-ацетатным буферным раствором, поскольку при данном значении рН извлечение ионов меди (II) и серебра (I) СЭХ с СЗ 0.5 максимально.

1.10 Исследование диапазона линейности электродной функции и предела обнаружения сконструированных электродов

Область линейности электродной функции – это область, в которой потенциал электрода прямолинейно зависит от обратного логарифма концентрации определяемого иона.

Калибровку электродов проводили в интервале концентраций нитрата меди (II) (серебра (I)) от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в аммиачно-ацетатном буферном растворе с рН=6.0. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный двухключевой электрод ЭСр-

10101, в качестве индикаторных выступали сконструированные УПЭ. Затем строили зависимости в координатах $E=f(\lg C)$ и обрабатывали их согласно методике, рекомендованной ИУРАС [20]. Крутизну электродной функции определяли как тангенс угла наклона прямой. Предел обнаружения определяли экстраполяцией точки пересечения двух прямолинейных участков зависимости $E=f(-\lg C_{\text{Me}})$ на ось абсцисс. Все измерения проводили при температуре (293 ± 3) К в трех параллелях. Результаты, полученные для ионов меди (II), представлены на рисунке 13 и в таблице 7, для ионов серебра (I) – на рисунке 14 и в таблице 8.

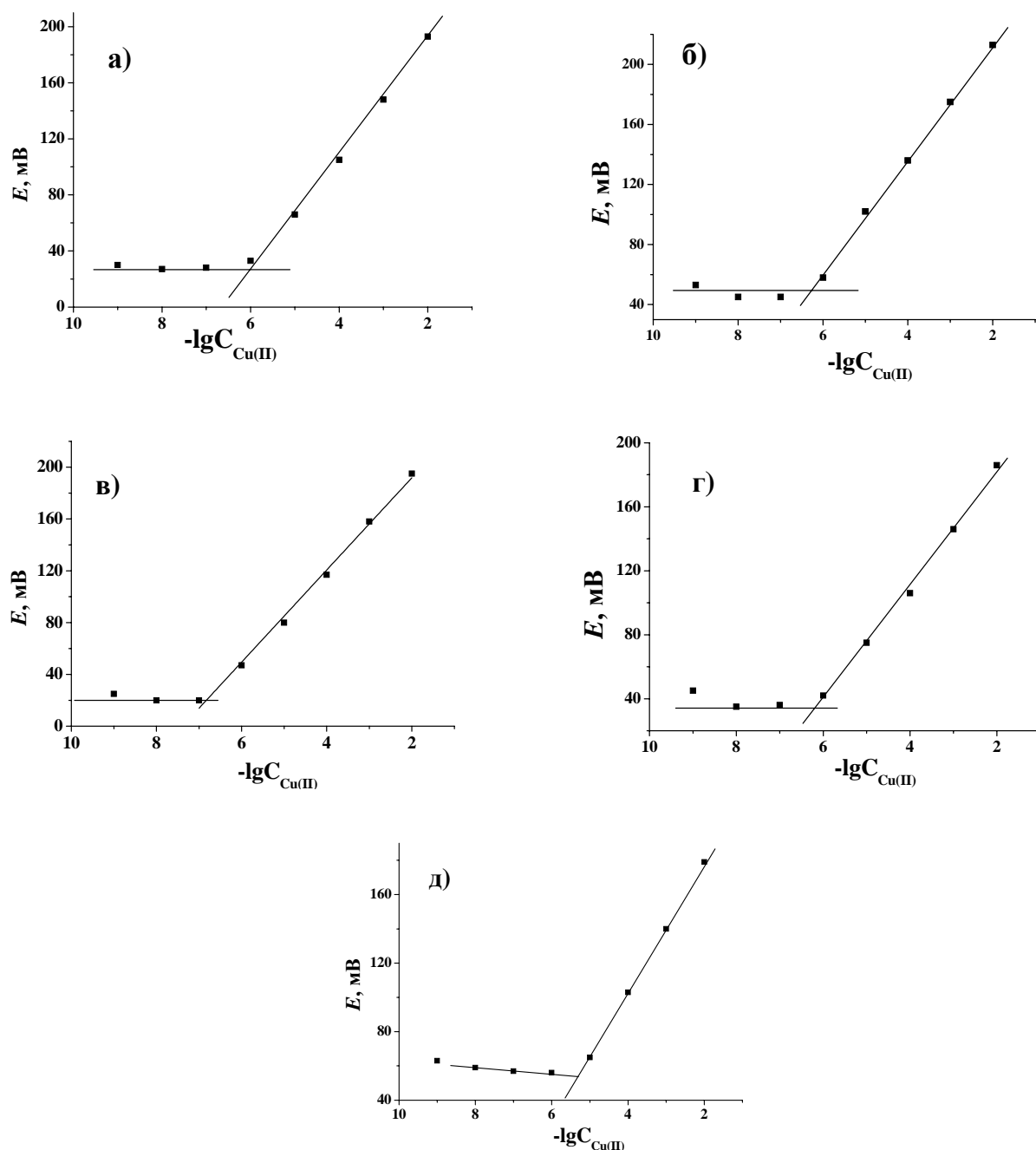


Рисунок 13 – Зависимости ЭДС ячейки с индикаторными УПЭ от $-\lg C_{\text{Cu(II)}}$: а) $\omega_{\text{сopб}}=0.0\%$; б) $\omega_{\text{сopб}}=5.0\%$; в) $\omega_{\text{сopб}}=10.0\%$; г) $\omega_{\text{сopб}}=20.0\%$; д) $\omega_{\text{сopб}}=30.0\%$ (10). $T=293 \pm 2$ К.

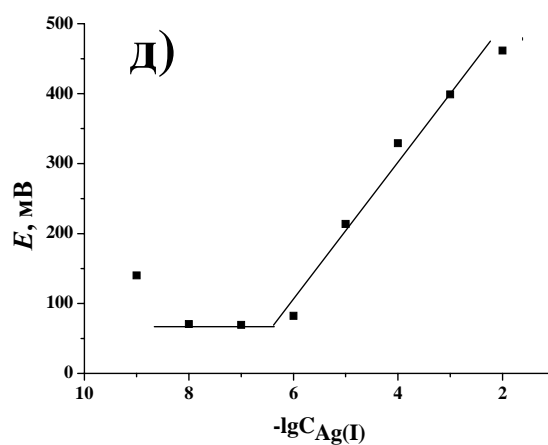
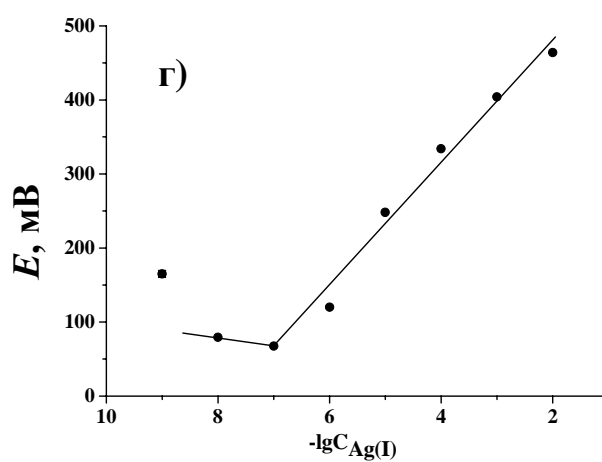
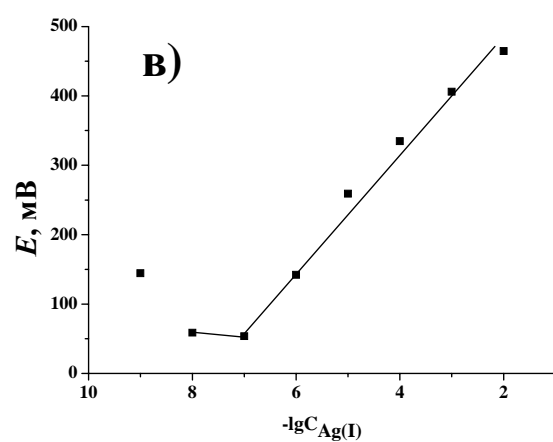
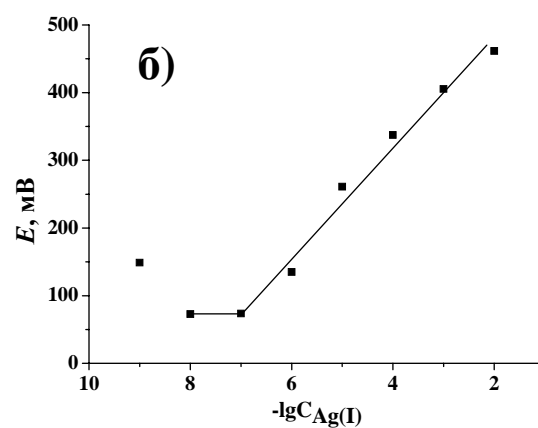
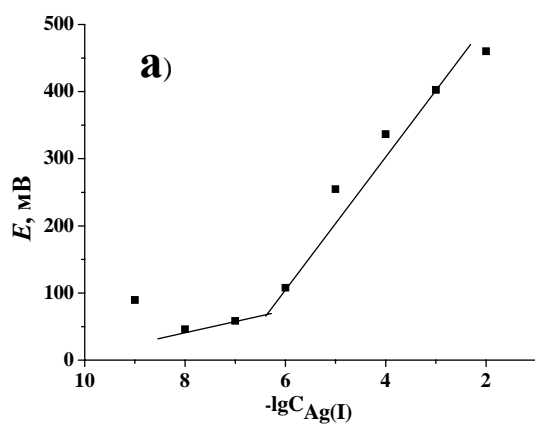


Рисунок 14 – Зависимости ЭДС ячейки с индикаторными УПЭ от $-\lg C_{Ag(I)}$: а) $\omega_{\text{cor6}}=0.0\%$; б) $\omega_{\text{cor6}}=5.0\%$; в) $\omega_{\text{cor6}}=10.0\%$; г) $\omega_{\text{cor6}}=20.0\%$; д) $\omega_{\text{cor6}}=30.0\%$ (10). $T=293\pm 2$ К.

Таблица 7 – Основные характеристики исследуемых модифицированных УПЭ по отношению к ионам меди (II)

Электрод	Пласт-р.	Содержание модификатора, масс. %	Область линейности, моль/дм ³	Крутизна электродной функции, мВ/рCu	Предел обнаружения, моль/дм ³
1	Пар. М.	0.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	40.2	1×10^{-6}
2		5.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	38.3	5.4×10^{-6}
3		10.0	$10^{-7} - 10^{-2}$	35.6	1.5×10^{-7}
4		20.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	35.9	1.9×10^{-7}
5		30.0	$10^{-5} - 10^{-2}$	37.9	5.9×10^{-6}

Таблица 8 – Основные характеристики исследуемых модифицированных УПЭ по отношению к ионам серебра (I)

Электрод	Пласт-р.	Содержание модификатора, масс. %	Область линейности, моль/дм ³	Крутизна электродной функции, мВ/рCu	Предел обнаружения, моль/дм ³
1	Пар. М.	0.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	99.4	6.3×10^{-7}
2		5.0	$10^{-7} - 10^{-2}$	80.8	1.0×10^{-7}
3		10.0	$10^{-7} - 10^{-2}$	84.5	1.0×10^{-7}
4		20.0	$10^{-7} - 10^{-2}$	83.4	1.0×10^{-7}
5		30.0	$10^{-6} - 10^{-2}$	94.4	4.0×10^{-7}

Из полученных данных видно, что даже немодифицированные N-2-сульфоэтилхитозаном электроды обладают откликом на ионы серебра (I) и меди (II). Введение модификатора в угольную пасту определенным образом изменяет электрохимические характеристики электродов (см. таблицы 7-8). В случае ионов меди (II) наилучшими электрохимическими характеристиками (широким диапазоном линейности и низким пределом обнаружения) обладает электрод с 10 % содержанием модификатора. По отношению к ионам серебра (I) наилучшими электрохимическими характеристиками обладают электроды с 5, 10 и 20 % содержанием модификатора.

Стоит отметить, что крутизна наклона всех сконструированных электродов превышает теоретическое значение, т.е. сконструированные УПЭ обладают так называемой сверхнормальной крутизной электродной функции. При этом крутизна наклона электродной функции зависит от состава пасты сложным образом. Наблюдаемое явление может объясняться сложным составом угольной пасты, а так же тем, что эксперимент проводился при

использовании для поддержания pH аммиачно-ацетатного буферного раствора. В этих условиях ионы меди (II) и серебра (I) находятся в форме различных комплексных соединений, что так же может оказывать влияние на экспериментальные данные.

Для дальнейших экспериментальных исследований выбран электрод с содержанием модификатора 10%, поскольку он обладает лучшими электрохимическими характеристиками (низким пределом обнаружения и большой областью линейности) как по отношению к ионам меди (II), так и по отношению к серебру (I).

1.11 Определение коэффициентов селективности сконструированных УПЭ

Для определения коэффициентов селективности использовали метод, основанный на измерении ЭДС ячеек в отдельно измеряемых растворах, содержащих мешающие ионы и растворе определяемого иона в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в аммиачно-ацетатном буферном растворе с pH=6.5. В качестве индикаторного выступал электрод с содержанием сшитого N-2-сульфозтилхитозана, равным 10 %.

Для определения коэффициентов потенциометрической селективности находили потенциалы E_1 и E_2 , приобретаемые электродом в растворах ионов А и В с одинаковой активностью. Расчет проводили по формуле:

$$\lg K_{A/B} = \frac{(E_2 - E_1)z_A}{0.059} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \lg a_A,$$

где z_A, z_B – заряды ионов А и В соответственно.

Значения коэффициентов потенциометрической селективности $\log K_{Ag/Me}$, определенные для растворов с активностью ионов металлов, равной 10^{-2} , 10^{-3} и 10^{-4} моль/дм³, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Значения $\log K_{Ag/Me}$ потенциометрической селективности УПЭ с содержанием модификатора 10%

	Мешающий ион металла											
$\lg(a_{Me})$	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Sr^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	K^+	Cu^{2+}
2	-6.91	-5.76	-5.95	-5.80	-6.22	-4.58	-6.26	-6.48	-6.27	-6.23	-6.72	-4.60
3	-6.40	-4.69	-4.81	-4.83	-4.64	-3.56	-5.20	-5.24	-5.15	-5.12	-4.83	-4.26
4	-5.54	-3.75	-3.77	-3.39	-3.40	-2.42	-4.13	-3.96	-4.22	-3.79	-4.30	-3.73

Из данных таблицы 9 видно, что значения коэффициентов потенциометрической селективности, рассчитанные при различных активностях, несколько отличаются друг от друга.

Однако, несмотря на различия в полученных значениях, можно сделать вывод о том, что исследуемый УПЭ обладает высокой селективностью по отношению к ионам серебра (I). Наибольшим мешающим влиянием при определении ионов серебра (I) обладают ионы меди (II) и кальция (II).

Следует отметить, что для получения наиболее полного представления о селективных свойствах исследуемого электрода необходимо провести определение коэффициентов потенциометрической селективности в условиях одновременного присутствия потенциалопределяющего и мешающего ионов в растворе.

1.12 Оценка степени деградации угольной пасты

Одним из преимуществ УПЭ является возобновляемая поверхность. Обновление поверхности УПЭ обычно проводится путем выдавливания и срезания небольшого количества пасты. Для того чтобы оценить возможность использования электродов без обновления поверхности, калибровали УПЭ, содержащий 10.0% модификатора, в интервале концентраций соли меди (II) от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в аммиачно-ацетатном буферном растворе с pH=6.0 без возобновления поверхности электрода. Проводили 3 серии измерений, перед каждой серией электрода отмывали в дистиллированной воде до постоянного значения ЭДС. Полученные таким образом зависимости приведены на рисунке 15.

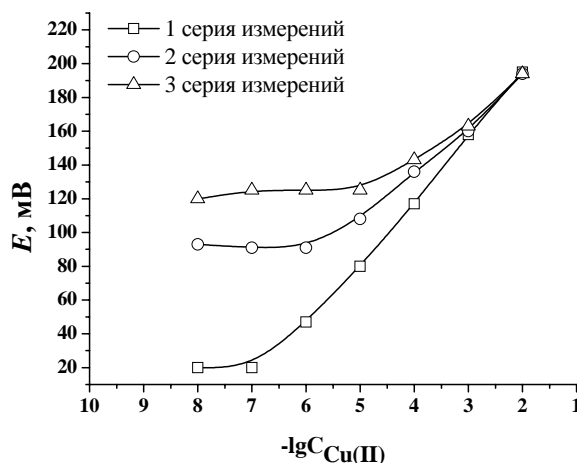


Рисунок 15 – Зависимости ЭДС измерительной ячейки от $-\lg C_{Cu(II)}$ без регенерации поверхности УПЭ с содержанием модификатора 10 %. Аммиачно-ацетатный буферный раствор pH=6.0.

$$T=293\pm 2 \text{ К.}$$

Как следует из рисунка 15, при отсутствии возобновления поверхности исследуемый УПЭ изменяет свои электрохимические характеристики: значительно повышается предел обнаружения ионов меди (II), уменьшается диапазон линейности градуировочной зависимости.

С увеличением количества серий измерений происходит дальнейшее ухудшение электрохимических характеристик электрода. По-видимому, наблюдаемое явление связано с необратимыми процессами, протекающими на поверхности электрода. Таким образом, показано, что существует необходимость обновления поверхности модифицированного УПЭ перед каждой серией измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные и комплексообразующие свойства N-2-сульфоэтилхитозана со степенью замещения 0.7 по отношению к ионам щелочноземельных и переходных металлов. Установлено, что наиболее прочные комплексы исследуемое соединение образуют с ионами меди (II) и серебра (I).

2. Исследована термическая устойчивость и структурные свойства сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана со степенью сульфоектирования 0.7. Показано, что исследуемое соединение является непористым материалом, термически устойчивым вплоть до 200 °С. Получена кривая набухания сорбента.

3. Исследовано влияние природы буферного раствора на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сшитым хитозаном со степенью сульфоектирования 0.7. Установлено, что ацетатного буферного раствора ионы металлов исследуемым сорбентом практически не извлекаются. Использование аммиачного или аммиачно-ацетатного буферных растворов позволяет селективно концентрировать ионы серебра (I) и меди (II).

4. Исследована кинетика сорбции ионов металлов при оптимальных условиях сорбции (аммиачно-ацетатный буферный раствор с pH 6.5). Определены времена, соответствующие установлению равновесия в системе «ион металла – сорбент».

5. Проведена электрохимическая аттестация УПЭ с различной степенью модифицирования сшитым СЭХ с СЗ 0.5. Показано, что наилучшими электрохимическими характеристиками (широким диапазоном линейности градуировочной зависимости и низким пределом обнаружения) по отношению к ионам меди (II) и серебра (I) обладает электрод с содержанием модификатора, равным 10%. Для этого электрода проведено определение коэффициентов потенциометрической селективности, оценена степень деградации угольной пасты. УПЭ с 10%-ным содержанием модификатора успешно апробирован в качестве индикаторного электрода при определении массовой доли серебра в оловянно-свинцовых припоях методом потенциометрического титрования.

Таким образом, определены оптимальные условия применения сорбента на основе хитозана со степенью сульфоектирования 0.7. Сконструированы и электрохимически аттестованы новые угольно-пастовые электроды, модифицированные СЭХ с СЗ 0.5. Показана перспективность их применения для определения серебра.

Поставленные в работе задачи выполнены в полном объеме. Результаты настоящей НИР отражены в работах, приведенных в приложении А, а также будут включены в диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Петровой Ю.С.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука. 1990. 279 с.
2. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука. 1975. 264 с.
3. Водоподготовка: Справочник / Под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
4. Пестов А.В., Петрова Ю.С., Бухарова А.В. и др. Синтез в геле и сорбционные свойства N-2-сульфоэтилхитозана // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 2. – С. 290-293.
5. Inoue K., Yoshizuka K., Ohto K. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan // Anal. Chim. Acta. – 1999. – V. 388, № 1-2. – P. 209-218.
6. Franco A.P., Merce A.L.R. Complexes of carboxymethylcellulose in water. 1: Cu^{2+} , VO^{2+} and Mo^{6+} // React. Funct. Polym. – 2006. – V. 66, № 6. – P. 667-681.
7. Morlay C., Cromer M., Mougnot Y. et al. Potentiometric study of Cd(II) and Pb(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids); comparison with Cu(II) and Ni(II) // Talanta. – 1999. – V. 48, № 5. – P. 1159-1166.
8. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. – 336 с.
9. Soldatov V.S. Potentiometric titration of ion exchangers // React. Funct. Polym. – 1998. – V. 38, № 2-3. – P. 73-112.
10. Acar N., Tulun T. Interactions of polymer–small molecule complex with cupric (II) ions in aqueous ethanol solution // Eur. Polym. J. – 2001. – V. 37, № 8. – P. 1599-1605.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. – 480 с.
12. Петрова Ю.С. Неудачина Л.К. Потенциометрическое исследование комплексообразования таурина с ионами металлов // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, №5. – С. 697.
13. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. Separation and Purification Technology. – 2004. – V. 38, N 1. – P. 43–74.
14. Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – V. 60, № 2. – P. 309-319.
15. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. – М.: Мир, 1985. – 545 с.
16. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – М. : Наука, 1984. – 173 с.
17. R.G. Pearson. Hard and Soft Acids and Bases // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85, N 22. – P. 3533-3539.
18. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. – М.: Наука, 1983. – 236 с.

19. Vytras K., Svancara I., Metelka R. Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2009. – V. 47, № 10. – P. 1021-1035.
20. Buck P.R., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. //J. Pure Appl. Chem. – 1994. – V. 66, N 12. – P. 2527-2536.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по итогам исследования:

1. Раков Д.А., Петрова Ю.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К. Угольно-пастовые электроды, модифицированные сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном для потенциометрического определения серебра (I) и меди (II) // Тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2013. С. 160-162.

2. Терёхина К.Ю., Петрова Ю.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К. Влияние природы буферного раствора на сорбционные свойства сшитого сульфотирированного хитозана со степенью замещения атома водорода аминогруппы 0.7 // Тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2013. С. 162-163.

3. Петрова Ю.С., Неудачина Л.К., Пестов А.В. Влияние степени модифицирования хитозана сульфотильными группами на его селективные свойства // Тезисы докладов Второго съезда аналитиков России. Москва, 2013. С. 141. (По результатам участия в этой конференции Петрова Ю.С. награждена дипломом и ценными призами за лучший стендовый доклад среди молодых ученых, представленный на Втором съезде аналитиков России)

По результатам выполненной научно-исследовательской работы в ведущие российские и зарубежные журналы направлены 3 статьи:

1) В «Журнал неорганической химии» направлена статья: Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. Комплексообразующие свойства N-2-сульфоэтилхитозанов. На настоящий момент статья проходит рецензирование. Ориентировочная дата выхода статьи март-апрель 2014 года.

2) В «Журнал высокомолекулярных соединений» направлена статья: Петрова Ю.С., Бухарова А.В., Неудачина Л.К., Адамова Л.В., Алябышева И.В., Корякова О.В., Пестов А.В. Физико-химические свойства N-2-сульфоэтилхитозана со средней степенью замещения. Ориентировочная дата выхода статьи сентябрь-октябрь 2014 года.

3) Готовится к отправке в «Journal of Applied Polymer Science» статья: Yu. S. Petrova, D.A. Yuaremenko, A. V. Bukharova, L. K. Neudachina, A. V. Pestov. Influence of chitosan Sulfoethylation degree on its selective properties.